Institut royal des Sciences naturelles de Belgique

BULLETIN

Tome XXXVII, n° 14
Bruxelles, juillet 1961.

Koninklijk Belgisch Instituut voor Natuurwetenschappen

MEDEDELINGEN

Deel XXXVII, nr 14
Brussel, juli 1961.

NOTES MINERALOGIQUES.

XIII. — Sur la métavoltine,

par René VAN TASSEL (Bruxelles).

La métavoltine a été découverte par J. BLAAS (1883, p. 155) sur une trachyte pyriteuse altérée à Maden i Zakh, Siakuh, Iran, et a été signalée ensuite sur une amphibolite pyrrhotinifère de Raspenau, Bohême (1) (BLUMRICH J., 1892, p. 258), aux fumerolles de l'île de Milo, Archipel grec (LACROIX, A., 1907, p. 31), dans les grottes de tuf des environs de Porto di Levanti, à Vulcano, îles Lipari (LACROIX, A., 1907, p. 33), dans la grotte de soufre près de Miseno, Champs Phlégréens, Campania, Italie (ZAMBONINI, F., 1907, p. 327), aux solfatares de Pozzuoli, Naples (AGUILAR, E., 1911), à Maranas, Ambazac, Plateau central (LACROIX, A., 1910, p. 260) et dans les régions arides du Pérou (LARSEN, E. S., 1921, p. 260), de Californie (FOSHAG, W. F., 1931, p. 353) et du Chili (LARSEN. E. S., 1921, p. 109; BANDY, M. C., 1938, p. 735 (2) et GORDON S. G., 1940).

Certaines de ces identifications reposent sur des données vagues. Ce n'est qu'en 1940, que S. G. GORDON a apporté une contribution très importante pour la description de l'espèce.

Il y a lieu maintenant de signaler l'occurrence du minéral dans des galeries de charbonnages du Bassin houiller du Hainaut, Belgique. La métavoltine y est rencontrée sur le charbon de la Veine Pucelette, Siège Sentinelle des Charbonnages Unis de l'Ouest de Mons, à Boussu (3),

(1) Cette assimilation est douteuse. La description peut tout aussi bien suggérer la slavikite, la jarosite, la copiapite, etc.

(2) L'analyse chimique et les mesures goniométriques ne semblent pas se rapporter à une même substance (cfr. GORDON, S. G., 1940).

(3) Récolte J. SCHEERE, 1955, Etage 863 m.

et sur du schiste du Siège Saint-Théodore des Charbonnages de Mambourg, Sacré-Madame et Poirier Réunis, à Dampremy (4).

La présente étude n'a toutefois pu être conduite à bonne fin que grâce à un examen comparatif entrepris sur la métavoltine de Sierra Gorda, Chili (USNM R9113) (5) et sur la métavoltine synthétique.

Le minéral des deux occurrences belges se présente en mouchetures ou en petits filonnets de couleur jaune à orange. La substance est pulvérulente et est associée, à Boussu, à un minéral du groupe de la s i d é r o n a t r i t e (identification appuyée par analyse chimique), et, à Dampremy, à de la c o p i a p i t e (identification appuyée par radiogramme de poudre). La poudre se résout, au microscope, en d'innombrables lamelles hexagonales bien régulières, de 7 à 15 μ de diamètre, empilées les unes sur les autres, en vermicules, à la façon de la chlorite.

Le minéral de Sierra Gorda se présente en lamelles hexagonales très brillantes, de 0,25 à 1 mm, de couleur rouge-brun, empilées ou imbriquées et implantées sur du q u a r t z.

Les substances synthétiques ont été obtenues par l'évaporation lente, à 75° C, d'une part, d'une solution aqueuse de 75 cc, contenant 4,9 g K_2SO_4 et 8,5 g $Fe_2(SO_4)_3.\pm 6H_2O$ (deux synthèses : A, analyse 463, et B, analyse 828) et, d'autre part, d'une solution aqueuse, également de 75 cc, contenant 1,2 g K_2SO_4, 6,8 g $Na_2SO_4.10H_2O$ et 8,6 g $Fe_2(SO_4)_3.\pm 6H_2O$ (synthèse C, analyse 829). Les cristaux obtenus sont prismatiques, de couleur rouge foncé, et s'agglomèrent en croûte au cours de l'évaporation. Les prismes ont 0,5 mm de diamètre et parfois 0,5 mm de hauteur. Le clivage suivant (0001) est très prononcé.

Les synthèses ont permis d'établir que, dans la métavoltine, une part importante du potassium peut être substituée par du sodium. Le remplacement total du potassium ne s'est toutefois pas réalisé, car une synthèse en vue d'obtenir le représentant sodique exempt de potassium a échoué. En effet, une lente évaporation à 75° C d'une solution aqueuse de 75 cc, contenant 9,1 g $Na_2SO_4.10H_2O$ et 8,6 g $Fe_2(SO_4)_3.\pm 6H_2O$, n'a pas produit des cristaux hexagonaux de métavoltine, mais des agglomérats fibroradiés du groupe de la sidéronatrite.

DONNEES CHIMIQUES.

L'analyse quantitative entreprise sur le matériel belge est approximative et partielle en raison de la très faible quantité de matériel qu'il a été possible de séparer.

(4) Récolte B. ADERCA, 1960, Etage 1160 m, stampe sous veinette supérieure, niveau 501.

(5) Spécimen aimablement communiqué par l'United States National Museum de Washington, grâce à l'obligeance du Dr. G. SWITZER, Conservateur de la Division of Mineralogy and Petrology. Ce matériel fut récolté par S. G. GORDON et communiqué en 1953, par The Philadelphia Academy of Natural Science, au United States National Museum.

Le matériel de Sierra Gorda, peu abondant, n'a permis qu'un examen au spectrographe.

Les substances synthétiques, obtenues en partant de trois solutions (synthèses A, B et C), ont été débarrassées des eaux-mères par essorage aussi complet que possible (synthèses A et B) ou par lavage rapide à l'eau froide suivi d'un essorage (synthèse C).

L'examen au binoculaire a établi que les métavoltines sont lentement attaquées par l'eau froide, les substances naturelles résistant le plus à l'action de cet agent. Les cristaux naturels sont en outre remarquablement stables dans l'atmosphère d'un local normal de conservation, car la métavoltine de Boussu ne montre, après 6 ans, aucune détérioration optique (examen au microscope) et cristalline (radiogramme de poudre).

Les tableaux 1 et 2 résument les résultats analytiques, mis en regard de certaines valeurs publiées antérieurement.

La synthèse C, effectuée dans le but d'obtenir une substance de composition semblable à celle de la métavoltine de La Compania, n'a pas donné naissance à un tel composé. En effet, le rapport moléculaire K_2O : $Na_2O = 1 : 3$ de la solution de départ ne se reflète pas dans les cristaux obtenus qui dosent $K_2O : Na_2O = 1 : 1$.

Le rapport $(K,Na)_2O : Fe_2O_3 : SO_3$ se rapproche, dans les matériaux dosés, assez bien de 5 : 3 : 12. Le teneur en eau est assez variable et, d'après les analyses présentes, elle va, dans la formule empirique $5(K,Na)_2O : 3Fe_2O_3 : 12SO_3 : xH_2O$, de 15 à 17 molécules. Les analyses 463 et 828 (14,9 et 14,8 molécules H_2O) peuvent toutefois se rapporter à une métavoltine altérée. La valeur de 18 molécules est admise par B. GOSSNER et M. ARM, ce qui correspond d'ailleurs à la moyenne (18,2 molécules) de treize analyses rassemblées par R. SCHARIZER (1923, p. 421, 424, 425, 430). Le fer bivalent ne semble pas essentiel d'après les synthèses. Quant au sodium, il entre pour une part importante dans la composition des métavoltines naturelles (Maden i Zakh *in* BLAAS J., 1883, et analyses citées).

DONNEES OPTIQUES.

Toutes les substances examinées (6) sont uniaxes négatives et accusent un pléochroisme très marqué. Les propriétés optiques sont consignées au Tableau 3.

Les données, pour les substances naturelles, concordent bien avec les valeurs établies antérieurement pour la métavoltine du Pérou : $\omega = 1{,}591$, $\varepsilon = 1{,}573$ (LARSEN E. S., 1921) et pour la métavoltine du Chili : $\omega = 1{,}588$, $\varepsilon = 1{,}578$ (LARSEN E. S., 1921), $\omega = 1{,}589$-$1{,}590$, $\varepsilon = 1{,}572$-$1{,}574$ (BANDY M. C., 1938) et $\omega = 1{,}595$, $\varepsilon = 1{,}581$ (GORDON S. G., 1940). Les données publiées pour la substance artificielle sont plus rares.

(6) Examen optique des métavoltines synthétisées effectué immédiatement après le prélèvement des cristaux dans les solutions-mères.

TABLEAU 1.

Métavoltines naturelles.

	Boussu, Belgique		Sierra Gorda, Chili	La Compania, Chili (S. G. Gordon, 1940)				Chuquicamata, Chili (5) (M. C. Bandy, 1938)			
	%	% (1)	%	%	Rapp. mol.			%	Rapp. mol.		
K_2O	présent (2)		présent (4)	4,82	0,051	1,1	4,1	4,69	0,050	1,0	3,7
Na_2O	5,5 (2)	7	abondant (4)	8,89	0,143	3,0		8,15	0,131	2,7	
FeO	n.d.		n.d.	2,83	0,039	0,8					
Fe_2O_3	21	27	n.d.	22,55	0,141	3,0		23,31	0,146	3,0	
SO_3	38	48	n.d.	44,22	0,552	11,7		45,42	0,567	11,7	
H_2O- (110°)	4	5	n.d.	6,98	0,387	21,3		17,83	0,990	20,5	
H_2O+	n.d.		n.d.	10,25	0,569						
Insoluble dans HCl ...	21 (3)		néant								
Somme	89			100,54				« 99,56 »			

Analystes : R. Van Tassel et L. Van Stiphoudt.
(1) % recalculé sur fraction soluble.
(2) Spectrophotométrie de flamme.
(3) Insoluble composé de charbon.
(4) Spectrographie de l'arc.
(5) Cette substance possède la composition chimique et la réfraction de la métavoltine.
Les mesures goniométriques pourraient se rapporter à de la jarosite (S. G. Gordon, 1940).

TABLEAU 2.

Métavoltines synthétiques.

	Synthèse A Analyse 463 (1)			Synthèse B Analyse 828 (1)			Synthèse C Analyse 829 (2)				Gossner, B. et Arm, M. (1929)		
	%	Rapp. mol.		%	Rapp. mol.		%	Rapp. mol.			%	Rapp. mol.	
K_2O	21,09	0,224	4,6	20,09	0,213	4,5	11,29	0,120	2,5	4,9	21,44	0,228	5,1
Na_2O	—	—	—	—	—	—	7,19	0,116	2,4		—	—	—
Fe_2O_3	23,14	0,145	3	22,81	0,143	3	23,09	0,145	3		21,54	0,135	3
SO_3	43,59	0,545	11,3	43,67	0,545	11,5	43,67	0,545	11,3		42,86	0,535	11,9
H_2O- (110°)	6,59	0,366	14,9	5,03	0,279	14,8	8,05	0,447	17,2		14,49	0,804	17,9
H_2O+	6,31	0,350		7,66	0,425		6,87	0,381					
Somme	100,72			100,13			100,06				100,33		

Analystes : R. Van Tassel et L. Van Stiphoudt.
Mode opératoire : Somme K + Na sous forme de sulfates. Na sous forme d'acétate triple. H_2O+ d'après Penfield - Hartwig - Bendig.

(1) Analyse effectuée quelques jours après le prélèvement des cristaux dans la solution-mère. Il est vraisemblable que l'analyse se rapporte ainsi à une métavoltine altérée (*verstaubter Metavoltin* de R. Scharizer, 1923).

(2) Analyse effectuée le même jour du prélèvement des cristaux dans la solution-mère.

TABLEAU 3.

Propriétés optiques.

	Boussu, Belgique	Dampremy, Belgique	Sierra Gorda, Chili	Synthèse A B C
Réfraction :				
ω	1,596	1,596	1,593	1,563 1,565 1,579
ε	1,580	1,581	1,578	1,546 1,550 1,565
Pléochroisme :				
ω	jaune d'or	jaune d'or	jaune d'or	jaune d'or
ε	jaune très pâle	jaune très pâle	jaune pâle	jaune pâle

R. SCHARIZER (1923, p. 429) a déterminé ω = 1,541 et ε = 1,528 (Composition : 20,5 % K_2O, 21,6 % Fe_2O_3, 42,1 % SO_3 et 14,7 % H_2O). Ces dernières valeurs sont notablement plus faibles que celles obtenues au cours de la présente étude.

Il est manifeste que l'entrée du sodium augmente la réfraction et la figure 1, basée sur les substances des synthèses A, B et C et sur la métavoltine de La Compania (S. G. GORDON, 1940) et de Chuquicamata (M. C. BANDY, 1938), illustre ce comportement.

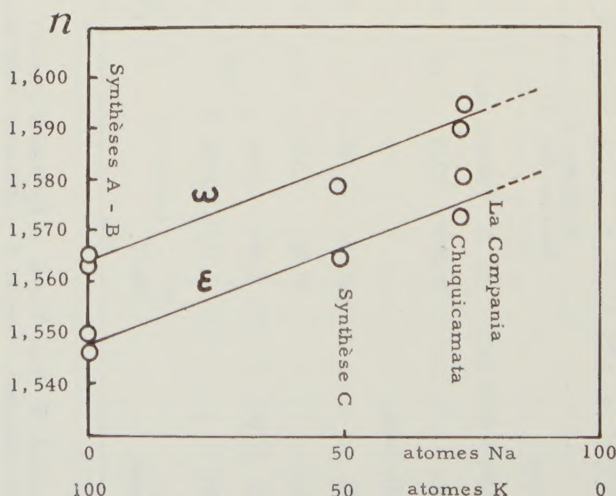


Fig. 1. — Réfraction en fonction de la teneur en alcalins.

Cette observation est appuyée par la mesure des indices de réfraction des métavoltines belges et de celle de Sierra Gorda. Ceux-ci indiquent, d'après la figure 1, une forte teneur en sodium. ce qui trouve une confirmation dans les données chimiques du Tableau 1.

DONNEES GONIOMETRIQUES.

Les métavoltines belges ne se prêtent évidemment pas, en raison de la ténuité de leurs cristaux (7-15 μ), à des mesures au goniomètre optique.

Les cristaux synthétiques (synthèses A, B et C) ne présentent que les formes {0001} et {10$\bar{1}$0}. Ils sont donc sans intérêt pour établir, morphologiquement, les paramètres cristallins.

La métavoltine de Sierra Gorda par contre est caractérisée par {0001}, {10$\bar{1}$0} et des formes pyramidales. Les réflexions de ces dernières faces sont malheureusement de qualité médiocre, en raison de la très faible largeur de ces faces. Elles permettent néanmoins, comme le montre le Tableau 4, une comparaison utile avec les angles relevés par S. G. GORDON (1940) sur la métavoltine de La Compania, Chili.

TABLEAU 4.

Angles de la métavoltine.

Face	Sierra Gorda		La Compania (S. G. GORDON, 1940)	
	φ	ρ	φ	ρ
c (0001)	0° 00'	0° 00'	0° 00'	0° 00'
($h0\bar{h}l$)	0°	48°	0° 21'	47° 26'
($h0\bar{h}l$)	0°	64°	0° 13'	65° 31'
a (10$\bar{1}$0)	0° 00'	90° 10'	0° 00'	89° 56'

Ces données goniométriques militent, en outre des observations optiques, en faveur de l'identité entre les minéraux de Sierra Gorda et de La Compania. S. G. GORDON (1940) a assigné aux faces pyramidales les indices (10$\bar{1}$1) pour ρ = 47°26' et (20$\bar{2}$1) pour ρ = 65°31', mais il sera démontré plus loin que cette désignation n'est plus justifiée.

DONNEES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES.

Des radiogrammes du cristal tournant ont été obtenus dans une caméra de 57,3 mm de diamètre avec la radiation filtré de Fe, sur des cristaux orientés de telle façon que les axes cristallographiques coincident con-

sécutivement avec l'axe de rotation. Trois lignes de couche, en dehors de la ligne équatoriale, ont été visibles sur le radiogramme pour rotation autour de l'axe *a*, contre cinq, dont la première très faible, pour rotation autour de l'axe *c*. Les résultats sont rassemblés au tableau 5 et y sont comparés à ceux obtenus par B. GOSSNER et M. ARM (1929) sur des radiogrammes de Laue de la métavoltine synthétique.

TABLEAU 5.

Paramètres cristallographiques de la métavoltine.

	Sierra Gorda	Synthèse		Synthèse B. GOSSNER et M. ARM (1929)
		B Absence de Na	C K : Na = 1 : 1	
a	9,60 Å	9,69 Å	9,60 Å	19,43 Å
c	18,32	18,36	18,16	18,60
a/c	0,523	0,528	0,529	0,957

Les résultats présents indiquent donc que la maille précisée par B. GOSSNER et M. ARM (1929) ne correspond pas à la maille élémentaire et qu'il y a lieu de réduire de moitié le paramètre *a* établi par eux, ce qui a d'aileurs été fait par B. GOSSNER en 1936 (α-métavoltine, p. 265, $a = 9{,}7$ Å, $c = 18{,}6$ Å). Ils démontrent d'autre part qu'une entrée même substantielle de sodium dans le réseau cristallin (synthèse C), n'affecte pas sensiblement les caractéristiques de la maille.

Se référant aux mesures goniométriques de S. G. GORDON (1940), il y a lieu d'assimiler la face caractérisée par $\rho = 65°31'$ (Tableau 4) à la face $(10\bar{1}1)$, au lieu de $(20\bar{2}1)$, d'où $\frac{a}{c} = 0{,}525$, en parfaite concordance avec les données röntgenographiques.

Sur la base des valeurs moyennes, $a = 9{,}63$ Å et $c = 18{,}28$ Å, le volume de la maille élémentaire devient $V = a^2c \sin 60° = 1468{,}1$ Å^3. La masse contenue dans cette maille est 3523,5 ou $3685{,}0 \times 10^{-24}$ g, d'après les poids spécifiques 2,40 (métavoltine artificielle, GOSSNER B. et ARM M., 1929) ou 2,51 (minéral chilien, S. G. GORDON, 1940). Admettant la formule $6SO_4.5(K,Na).7H.3Fe(OH)_3.H_2O$, d'après B. GOSSNER et M. ARM, il en résulte $Z = 2$, où Z est le nombre de molécules comprises dans la maille élémentaire.

Les radiogrammes des poudres des métavoltines examinées, obtenus dans une caméra de 5,7 cm de diamètre avec radiation filtrée de Fe, ne sont pas tous de même qualité. Les enregistrements des métavoltines

TABLEAU 6.
Radiogrammes de poudres.

hkl		Métavoltines belges			Métavoltine, Sierra Gorda			Synthèses A et B (Absence de Na)			Synthèse C (K : Na = 1 : 1)		
	$\sin^2 \theta_{Fe}$ calculé	$\sin^2 \theta_{Fe}$ obs.	*d*	*I*	$\sin^2 \theta_{Fe}$ obs.	*d*	*I*	$\sin^2 \theta_{Fe}$ obs.	*d*	*I*	$\sin^2 \theta_{Fe}$ obs.	*d*	*I*
002	11,2	11,3	9,12 Å	mF	11,7	8,97 Å	mF	11,3	9,12 Å	mF	10,9	9,28 Å	F
100	13,5	13,6	8,3	m	14,4	8,07	mF	13,8	8,24	mF	14,0	8,18	TF
101	16,3	16,9	7,42	mF	16,6	7,52	f	—	—	—	—	—	—
102	24,7	24,7	6,19	md	23,9	6,26	fd	25,0	6,12	fd	25,0	6,12	f
111	43,3	41,4	4,76	md	43,2	4,66	md	41,8	4,74	md	40,0	4,86	md
201	56,8	55,7	4,10	md	55,3	4,11	md	—	—	—	54,5	4,14	md
113	65,8	67,0	3,74	m	67,9	3,71	md	65,6	3,79	md	67,0	3,74	mid
202	65,2												
114	85,5	87,0	3,28	F	88,4	3,26	F	86,0	3,30	m	84,5	3,33	m
204	99,0	99,6	3,07	TF	99,0	3,08	F	92,9	3,18	md	98,1	3,09	TF
115	110,7	113,6	2,87	mF				108,5	2,94	m	109,7	2,92	mF
106	114,7				117,0	2,83	md						
213	119,8	122,9	2,82	mF				121,5	2,83	m	121,5	2,78	mF
116	141,7	140,3	2,585	tf	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		167,4	2,37	f	166,7	2,38	f	—	—	—	165,4	2,38	f
		179,0	2,28	f	179,9	2,29	f	—	—	—	175,9	2,31	f
		196,0	2,19	f	193,5	2,20	tfd	—	—	—	—	—	—
		223,6	2,05	f	—	—	—	—	—	—	—	—	—
		290,2	1,80	f	288,7	1,80	f	—	—	—	285,5	1,81	tf

TF = très fort, F = fort, mF = moyen fort, m = moyen, md = moyen diffus, f = faible, fd = faible diffus, tf = très faible, tfd = très faible diffus.

belges, absolument identiques entre eux, sont caractérisés par des raies généralement nettes. Les radiogrammes de la métavoltine de Sierra Gorda et de la synthèse C sont moins nets, tandis que ceux des substances des synthèses A et B montrent une image d'ensemble plutôt diffuse.

Le tableau 6 donne des radiogrammes de poudres des diverses substances; les premières réflexions y sont indexées en fonction des paramètres moyens $a = 9{,}63$ Å et $c = 18{,}28$ Å établis plus haut (Tableau 5).

Quelques différences peuvent être relevées dans les radiogrammes des poudres. La réflexion 101 est forte pour les métavoltines belges, faible pour le minéral de Sierra Gorda et apparemment absente pour les composés artificiels. Il ne semble toutefois pas que cette réflexion soit de nature parasite dans les premières substances. Les réflexions 115 et 213 ne sont pas dissociées dans le radiogramme du minéral de Sierra Gorda. Pour le reste les radiogrammes sont comparables.

On peut s'attendre à ce que la substitution dans la composition chimique entraîne, comme par exemple dans le système jarosite-natrojarosite, certaines différences dans les radiogrammes, mais l'incidence de cette substitution n'a pas été précisée.

Résumé.

Deux occurrences de métavoltine sont signalées dans des charbonnages du Bassin du Hainaut, Belgique. Une comparaison optique, chimique et radiocristallographique est faite avec la métavoltine de Sierra Gorda, Chili, et avec des substances synthétiques. L'incidence de la composition sur la réfraction est précisée. Les radiogrammes du cristal tournant indiquent une maille-unité hexagonale, $a = 9{,}63$ Å et $c = 18{,}28$ Å, avec $Z = 2$. Les radiogrammes de poudres sont donnés et indexés.

Index Bibliographique.

Bandy, M. C.

1938. *Mineralogy of three sulphate deposits of Northern Chile.* (Amer. Miner., 23, pp. 669-760.)

Blaas, J.

1883. *Beiträge zur Kenntniss natürlicher wasserhaltiger Doppelsulfate.* (Sitz. Ber. Kais. Akad. Wiss., Wien, 87, pp. 141-163.)

Blumrich, J.

1892. *Einige Minerale vom Kalkberge bei Raspenau (Nordböhmen).* (Tscherm. Miner. Petr. Mitt., 13, pp. 257-258.)

Foshag, W. F.

1931. *Krausite, a new sulfate from Californa.* (Amer. Miner., 16, pp. 352-360.)

Gordon, S. G.

1940. *Results of the Chilean mineralogical expedition of 1938 : Part II — The crystallography of metavoltine.* (Notulae Naturae Acad. Nat. Sci. Philadelphia, n° 64, 5 pp., 1 fig.)

GOSSNER, B. & ARM, M.

1929. *Chemische und röntgenographische Untersuchungen an Stoffen und Kristallen von komplexer Bauart.* (Zeitsch. Krist., 72, pp. 202-236.)

GOSSNER, B.

1936. *Über ein voltaitartiges Kalium — Magnesium — Ferrisulfat und über β — Metavoltin.* (Zentralbl. Miner. Geol. Paleont., Abt. A, pp. 262-269.)

LACROIX, A.

1907. *Sur deux gisements nouveaux de métavoltite.* (Bull. Soc. franç. Minér., 30, pp. 30-36.)

1910. *Minéralogie de la France,* Vol. IV, part. I, pp. 259-260.

LARSEN, E. S.

1921. *The microscopic determination of the nonopaque minerals.* (Bull. U. S. Geol. Surv., 679, pp. 109 & 195.)

PALACHE, Ch., BERMAN, H. & FRONDEL, Cl.

1951. *Dana's System of Mineralogy,* 2, pp. 619-621, New York.

SCHARIZER, R.

1923. *Beiträge zur Kenntniss der chemischen Konstitution und der Genese der natürlichen Eisensulfate. XI.* (Zeitsch. Krist., 58, pp. 420-444.)

VAN TASSEL, R.

1956. *Sidéronatrite dans des charbonnages belges.* (Bull. Inst. roy. Sci. nat. Belg., 32, n° 51, 4 pp.)

ZAMBONINI, F.

1907. *Su alcuni minerali della Grotta dello Zolfo a Miseno.* (Rend. Accad. Sci. fis. mat. Napoli, Ser. 3a, 13, pp. 324-331.)

INSTITUT ROYAL DES SCIENCES NATURELLES DE BELGIQUE.

AD. GOEMAERE, Imprimeur du Roi, 21 rue de la Limite, Bruxelles-3